



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**05.02.2003 Bulletin 2003/06**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/032**

(21) Numéro de dépôt: **02291690.2**

(22) Date de dépôt: **05.07.2002**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **16.07.2001 FR 0109505**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Auguste, Frédéric**  
**Chevilly-Larue (FR)**  
• **Tournilhac, Florence**  
**75011 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Boulard, Denis**  
**L'OREAL-DPI**  
**6 rue Bertrand Sincholle**  
**92585 Clichy Cédex (FR)**

(54) **Mascara comprenant des particules solides**

(57) L'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, sous forme de dispersion cire-dans-eau comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une fraction non volatile comprenant :

- un polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques,
- des particules solides à 25 °C d'une cire choisie parmi les cires ayant un point de fusion inférieur à 77 °C et une dureté supérieure ou égale à 6,5 MPa,

les particules solides, étant présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des particules solides de cire est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition.

La composition permet d'obtenir un bon recourbement des fibres kératiniques, notamment des cils.

## Description

**[0001]** La présente invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils ou des cheveux, comprenant des particules solides et un polymère adhérent, et son utilisation pour recourber les fibres kératiniques. La composition est destinée aux fibres kératiniques sensiblement longitudinales d'êtres humains comme les cils ou les cheveux ou bien encore aux faux-cils ou aux postiches comme les perruques. Plus spécialement, la composition est destinée au revêtement des cils.

**[0002]** La composition peut être une composition de maquillage, encore appelé mascara, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des fibres kératiniques, notamment des cils. Plus spécialement, la composition est un mascara.

**[0003]** Le but de la présente invention est de proposer une composition de revêtement des cils conduisant après application, à un revêtement conférant un bon recourbement des cils.

**[0004]** Les inventeurs ont découvert qu'un tel revêtement des cils pouvait être obtenu en utilisant des particules solides particulières associées à un polymère adhérent.

**[0005]** De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, sous forme de dispersion cire-dans-eau comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, une fraction non volatile comprenant :

- un polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques,
- des premières particules solides à 25 °C comprenant un premier matériau comprenant comprenant une cire ayant un point de fusion inférieur à 77 °C et une dureté supérieure ou égale à 6,5 MPa,
- et éventuellement des deuxièmes particules solides comprenant un deuxième matériau différent du premier matériau, les deuxièmes particules solides n'étant pas aptes à coalescer à une température inférieure ou égale à 40 °C,

les premières particules solides et, le cas échéant, les deuxièmes particules solides étant présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, et, le cas échéant, la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 25 % du volume total des premières particules solides et des deuxièmes particules solides.

**[0006]** L'invention a également pour objet un procédé de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres

kératiniques, notamment des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

**[0007]** L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour recourber les cils.

**[0008]** L'invention a encore pour objet l'utilisation de premières particules solides à 25 °C comprenant un premier matériau d'une cire ayant un point de fusion inférieur à 77 °C et une dureté supérieure ou égale à 6,5 MPa, et éventuellement de deuxièmes particules solides d'un deuxième matériau différent du premier matériau, les deuxièmes particules solides n'étant pas aptes à coalescer à une température inférieure ou égale à 40 °C, dans une composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment un mascara, sous forme de dispersion cire-dans-eau comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, une fraction non volatile comprenant un polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques et lesdites premières particules solides et, le cas échéant, lesdites deuxièmes particules solides,

les premières et, le cas échéant, les deuxièmes particules solides étant présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, et, le cas échéant, la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 25 % du volume total des premières particules solides et des deuxièmes particules solides, pour recourber les matières kératiniques, notamment les cils.

**[0009]** On entend par particules solides des particules qui sont à l'état solide à 25 °C et à pression atmosphérique.

**[0010]** On entend par fraction non volatile de la composition l'ensemble des constituants présents dans la composition qui ne sont pas volatiles. On entend par composé volatile un composé qui, pris isolément, a une pression de vapeur non nulle, à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique, allant en particulier de 10<sup>-2</sup> à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (40 Pa).

**[0011]** La fraction non volatile de la composition correspond en fait au mélange des constituants restant sur les cils après le séchage complet du mascara appliqué sur les cils.

**[0012]** Pour obtenir un bon recourbement des cils, la composition selon l'invention comprend des particules solides, dites premières particules solides, comprenant (en particulier formé de) un premier matériau choisi parmi les cires, appelée cires dures, ayant un point de fusion inférieur à 77 °C et une dureté supérieure ou égale à 6,5 MPa.

**[0013]** Par "cire", on entend au sens général de la présente invention, un composé gras lipophile, solide à

température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit  $10^5$  Pa), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 30 °C et pouvant aller jusqu'à 200 °C, notamment jusqu'à 120 °C (la cire formant les premières particules solides décrites précédemment correspond à une cire particulière ayant les caractéristiques de point de fusion et de dureté mentionnées).

En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

**[0014]** Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute.

**[0015]** Avantageusement, la cire dure a un point de fusion inférieur à 60 °C, notamment allant de 30 °C à 59 °C, de préférence allant de 35 °C à 59 °C, et mieux allant de 40 °C à 50 °C.

**[0016]** De préférence, la cire dure peut avoir une dureté allant de 6,5 MPa à 20 MPa, notamment allant de 6,5 à 15 MPa, en particulier allant de 6,5 à 12 MPa, de préférence allant de 9,7 à 20 MPa, avantageusement allant de 9,7 à 15 MPa, et mieux allant de 9,7 à 12 à MPa.

**[0017]** Selon la présente demande, la dureté de la cire est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Pour effectuer la mesure de dureté, la cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

**[0018]** Comme cire dure répondant aux critères définis précédemment, on peut utiliser la cire de Candelilla, la cire de jojoba hydrogénée, la cire de sumac, la cérésine, le stéarate d'octacosanyle, le stéarate de tétracontanyle, la cire de Shellac, le fumarate de béhényle, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE, les ozokerites comme celle vendue sous la dénomination « OZOKERITE WAX SP 1020

P » par la société STRAHL & PITSCHE

**[0019]** On peut également utiliser la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » ou bien encore les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendus sous la dénomination « PHYTOWAX ricin 16L64 et 22L73 », par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190.

**[0020]** Avantageusement, la cire dure peut être choisie parmi la cire d'olive obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination PHYTOWAX Olive 18 L 57 de la société SOPHIM et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane).

**[0021]** Avantageusement, les dites premières particules de cire dure peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 50 µm, et de préférence de 100 nm à 10 µm.

**[0022]** Les premières particules de cire dure peuvent être présente dans la composition en une teneur allant de 1,25 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, avantageusement allant de 5 % à 40 % en poids, et de préférence allant de 10 % à 25 % en poids.

**[0023]** La composition selon l'invention peut comprendre, en plus des premières particules solides décrites précédemment, d'autres particules solides, appelées deuxièmes particules, différentes des premières particules solides.

Ces deuxièmes particules correspondent aux particules solides à 25 °C de tout matériau, différent des premières particules, restant sous forme de particules individualisées, ou éventuellement collées mais qui conservent dans ce cas leur état de particule individuelle (ces particules collées ne sont pas coalescées à une température inférieure ou égale à 40 °C).

**[0024]** En particulier, les deuxièmes particules solides peuvent comprendre des particules choisies parmi :

- des particules solides à 25 °C, appelées deuxièmes particules solides primaires, comprenant (en particulier formé de) un matériau cristallin ou semi-cristallin solide à température ambiante (25 °C) présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C ;
- et/ou des particules solides à 25 °C, appelées deuxièmes particules solides secondaires, comprenant un matériau (en particulier formé de) amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C,
- et/ou d'autres particules solides à 25 °C, appelées deuxièmes particules solides tertiaires, différentes desdites deuxièmes particules primaires et secondaires décrites précédemment
- et leurs mélanges.

**[0025]** Les deuxièmes particules solides primaires sont des particules solides comprenant un matériau, appelé premier matériau, cristallin ou semi-cristallin solide à température ambiante (25 °C) présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C, de préférence supérieure à 120 °C, et mieux supérieure à 150 °C.

La température de fusion ou de combustion du premier matériau peut être mesurée selon la norme ASTM E794-98.

**[0026]** Par "matériau semi-cristallin", on entend au sens de l'invention, un matériau, notamment un polymère, comportant une partie cristallisable et une partie amorphe présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide).

**[0027]** Avantageusement, le matériau cristallin ou semi-cristallin présente une dureté Vickers supérieure ou égale à 10, notamment allant de 10 à 7500, de préférence supérieure ou égale à 200, notamment allant de 200 à 7500, et mieux supérieure ou égale à 400, notamment allant de 400 à 7500.

**[0028]** La dureté VICKERS (HV) est déterminée en appliquant sur le matériau un pénétromètre en forme de pyramide à base carrée, à l'aide d'une charge P. On mesure ensuite la dimension moyenne d'une diagonale de l'empreinte carrée obtenue avec le pénétromètre.

**[0029]** La dureté VICKERS (HV) est alors calculée par la relation :

$$HV = \frac{1854,4 \times P}{d^2}$$

d = diagonale moyenne en µm

P = charge appliquée en g

**[0030]** La mesure de la dureté VICKERS peut être effectuée à l'aide du microduromètre M 400 g 2 de la société LECO.

**[0031]** Le premier matériau desdites deuxièmes particules primaires peut être un matériau minéral qui peut être choisi parmi la silice, le verre, le diamant, le cuivre, le nitrure de bore, les céramiques, les micas, les oxydes métalliques, notamment les oxydes de fer comme l'oxyde de fer noir, l'oxyde de fer rouge, l'oxyde de fer jaune, les oxydes de titane, l'alumine, ou bien encore un polymère comme les polyamides par exemple le nylon, et leurs mélanges.

**[0032]** Les dites deuxièmes particules primaires peuvent être des particules pleines, ou bien encore des particules creuses. Par exemple, on peut utiliser la silice creuse vendue sous la dénomination « SUNSIL-130 » par la société SUNJIN CHEMICAL.

**[0033]** Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, lesdites deuxièmes particules primaires sont formées essentiellement dudit pre-

mier matériau défini précédemment.

**[0034]** Selon un deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention, lesdites deuxièmes particules solides primaires comprennent, voire sont formées essentiellement de, au moins deux premiers matériaux différents. C'est par exemple le cas des micas recouverts d'oxyde de titane ou d'oxyde de fer.

**[0035]** Selon un troisième mode de réalisation de la composition selon l'invention, lesdites deuxièmes particules primaires comprennent au moins ledit premier matériau, et au moins un matériau additionnel, différent dudit premier matériau, ledit premier matériau formant la surface desdites premières particules. Pour ces particules solides, ledit premier matériau ayant les caractéristiques décrites précédemment se trouve à la surface desdites deuxièmes particules solides primaires, ces dernières comprenant un matériau additionnel recouvert par le premier matériau.

**[0036]** Avantageusement, les dites deuxièmes particules solides primaires peuvent avoir une taille moyenne allant de 5 nm à 50 µm, et de préférence de 20 nm à 50 µm.

**[0037]** Les deuxièmes particules solides secondaires comprennent (en particulier sont formées de) un matériau amorphe, en particulier un polymère, ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C (notamment allant de 60 °C à 800 °C), avantageusement supérieure ou égale à 80 °C (notamment allant de 80 °C à 700 °C), et de préférence supérieure ou égale à 100 °C (notamment allant de 100 °C à 500 °C). La température de transition vitreuse peut être mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) selon la norme ASTM D3418-97.

**[0038]** Comme matériau amorphe, on peut utiliser un polymère non filmogène à une température inférieure ou égale à 40 °C et ayant une température de transition vitreuse telle que décrite précédemment.

On entend par « polymère non filmogène » un polymère qui n'est pas apte à former, à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques, à une température inférieure ou égale à 40 °C.

**[0039]** On entend par agent auxiliaire de filmification les agents plastifiants et les agents de coalescence connus de l'homme du métier pour favoriser la filmification des polymères.

**[0040]** Comme polymère amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C, on peut utiliser des polymères radicalaires ou les polycondensats ayant cette température de transition vitreuse définie.

**[0041]** Comme polymère radicalaire, on peut citer :

- les polymères d'éthylène, notamment de cycloéthylène, de naphtyléthylène ;
- les polymères de propylène, notamment d'hexafluoropropylène ;

- les polymères acryliques, notamment les polymères d'acide acrylique, d'acrylate de diméthyl-adamantyl, de chloroacrylate ;
- les polymères d'acrylamide ;
- les polymères de (méth)acrylonitrile ;
- les polymères d'acétystyrène, de carboxystyrène, de chlorométhylstyrène ;

**[0042]** Comme polycondensats, on peut citer les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polysulfones, les polysulfonamides, les carbohydrates comme l'amylose triacétate.

**[0043]** Les deuxièmes particules solides secondaires peuvent être des particules pleines ou des particules creuses.

**[0044]** Selon un premier mode de réalisation, les deuxièmes particules solides secondaires sont formées essentiellement dudit matériau amorphe décrit précédemment.

**[0045]** Selon un deuxième mode de réalisation, les deuxièmes particules solides secondaires comprennent au moins ledit premier matériau amorphe et au moins un matériau additionnel, différent du premier matériau amorphe, ledit premier matériau amorphe formant la surface, ou l'écorce, desdites deuxièmes particules solides secondaires et le matériau additionnel formant l'intérieur, ou le coeur, desdites deuxièmes particules solides secondaires.

**[0046]** Le matériau additionnel peut être par exemple un polymère additionnel ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C, et de préférence inférieure à 45 °C.

Ainsi, les deuxièmes particules solides secondaires peuvent être par exemple des particules coreshell de polymères, comprenant une partie externe (c'est-à-dire une écorce) formée du premier matériau amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C et comprenant une partie interne (c'est-à-dire un coeur) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 60 °C.

**[0047]** Avantagusement, la teneur du premier matériau amorphe dans les deuxièmes particules solides secondaires est telle que la fraction volumique du premier matériau est supérieure ou égale à 10 %, et de préférence supérieure ou égale à 30 %, en volume du volume total des deuxièmes particules solides secondaires.

**[0048]** Les deuxièmes particules solides primaires peuvent avoir une taille moyenne allant de 10 nm à 50 µm, et de préférence allant de 20 nm à 1 µm.

**[0049]** Comme deuxièmes particules solides primaires, on peut utiliser les dispersions aqueuses de polymère non filmogène vendues sous les dénominations « JONCRYL® SCX 8082 », « JONCRYL® 90 » par la société JOHNSON POLYMER, « NEOCRYL® XK 52 » par la société AVECIA RESINS, « RHODOPAS® 5051 » par la société RHODIA CHIMIE.

**[0050]** Toutes les constituants présents dans la composition selon l'invention se trouvant à l'état de particu-

les solides à 25 °C et qui ne coalescent pas à une température inférieure ou égale à 40 °C, à eux seuls ou en présence des autres constituants présents dans la composition, sont considérés comme étant soit des premières particules solides ou soit des deuxièmes particules solides selon les définitions décrites précédemment.

**[0051]** Ainsi, par exemple, les deuxièmes particules peuvent être en un matériau choisi parmi les cires additionnelles, différente de la cire décrite précédemment, les charges, les polymères différents du matériau amorphe présent dans les deuxièmes particules solides secondaires décrites précédemment.

**[0052]** Les additifs décrits ci-après, lorsqu'ils sont sous la forme de particules solides à 25 °C, sont considérés comme étant des deuxièmes particules solides décrites précédemment lorsque ces additifs possèdent les caractéristiques correspondantes définies précédemment.

**[0053]** En particulier, le polymère adhérent présent dans la composition selon l'invention peut être sous la forme de particules solides. Dans ce cas, ces particules sont considérées comme étant des particules solides telles que définies précédemment si ce polymère possède les caractéristiques correspondantes définies précédemment.

**[0054]** Dans la composition selon l'invention, les dites premières et, le cas échéant, les deuxièmes particules solides sont présentes en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, ce qui signifie que le volume total de toutes les premières particules et, le cas échéant, des deuxièmes particules représente au moins 50 % (notamment va de 50 % à 99 %) du volume total de la fraction non volatile de la composition.

**[0055]** On entend par « fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides » le pourcentage du volume total de toutes les premières particules solides et, le cas échéant, de toutes les deuxièmes particules solides présentent dans la fraction non volatile de la composition, par rapport au volume total de tous les composés de la fraction non volatile de la composition.

**[0056]** Avantagusement, ladite fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 60 % (notamment va de 60 % à 99 %), et de préférence supérieure ou égale à 70 % (notamment va de 70 % à 95 %) du volume total de la fraction non volatile de la composition.

**[0057]** La fraction volumique (FV) de particules solides présente dans la fraction non volatile de la composition est égale au pourcentage du volume total V desdites particules divisé par le volume total V' de la fraction non volatile de la composition.

**[0058]** Le volume V de particules solides est égal à la masse m desdites particules solides dans la composi-

tion divisé par la masse volumique  $M_v$  des particules. La masse volumique est calculée selon la méthode décrite ci-après.

Fraction volumique :  $FV = 100 \times V / V'$  et  $V = m / M_v$

**[0059]** Le volume total  $V'$  de la fraction non volatile de la composition est calculé en additionnant le volume de chaque constituant non volatil présent dans la composition.

**[0060]** Avantageusement, lorsque la composition comprend des deuxième particules telles que définies précédemment, les premières particules sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 30 % de la fraction volumique totale des premières et deuxième particules solides, notamment allant de 30 % à 100 %, avantageusement supérieure ou égale à 40 %, notamment allant de 40 % à 100 %, de préférence supérieure ou égale à 50 %, notamment allant de 50 % à 100 %.

**[0061]** En particulier, lorsque la composition comprend des deuxième particules solides primaires et/ou secondaires telles que décrites précédemment, ces particules sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique desdites premières particules solides et desdites deuxième particules solides primaires et/ou secondaires, est supérieure ou égale à 25,05 % (notamment allant de 25,05 % à 100 %) du volume total des premières et deuxième particules solides, avantageusement supérieure ou égale à 30,05 % (notamment allant de 30,05 % à 100 %), et de préférence supérieure ou égale à 40,05 % (notamment allant de 40,05 % à 100 %), et mieux supérieure ou égale à 50,05 % (notamment allant de 50,05 % à 100 %).

**[0062]** La composition étant sous la forme d'une dispersion cire-dans-eau, elle comprend donc un milieu aqueux formant une phase continue aqueuse.

La composition peut comprendre également au moins une huile volatile et/ou un solvant organique volatile tels que ceux décrits ci après, qui sont dispersés dans la phase aqueuse de la composition.

**[0063]** Dans la présente demande, on entend par « polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques », appelé par la suite polymère adhérent, un polymère apte à rester fixé sur les matières kératiniques telles que les fibres kératiniques comme les cils, les cheveux, ou la peau, et de préférence sur les cils, lors du contact du polymère avec lesdites matières kératiniques. Un tel polymère adhérent a d'ailleurs une bonne aptitude à former un dépôt sur les matières kératiniques et reste fixé sur ces dernières.

**[0064]** Avantageusement, le polymère adhérent peut être un polymère filmogène à une température inférieure ou égale à 40 °C. Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de

filmification, un dépôt, notamment un film, continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

**[0065]** Le polymère adhérent présent dans la composition selon l'invention peut être un polymère solubilisé ou dispersé sous forme de particules solides dans une phase aqueuse de la composition ou bien encore solubilisé ou dispersé sous forme de particules solides dans une phase grasse liquide. La composition peut comprendre un mélange de ces polymères. Lorsque le polymère filmogène se présente sous forme de particules solides, ces particules peuvent présenter une taille moyenne de particules allant de 5 nm à 10 µm, notamment allant de 5 nm à 5 µm, avantageusement allant de 5 nm à 600 nm, et de préférence allant de 20 nm à 300 nm.

**[0066]** Le polymère adhérent peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

**[0067]** Parmi les polymères adhérents utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

**[0068]** Par polymère radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

**[0069]** Les polymères vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

**[0070]** Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

**[0071]** Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_{20}$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle,

le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

**[0072]** Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

**[0073]** Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

**[0074]** Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

**[0075]** Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

**[0076]** Il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

**[0077]** Parmi les polycondensats, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

**[0078]** Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyétherpolyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

**[0079]** Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumérique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cy-

clohexa-nedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

**[0080]** Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

**[0081]** Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

**[0082]** Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement -SO<sub>3</sub>M, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou un ion alcalin, alcalino-terreux ou métallique, comme par exemple un ion Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement -SO<sub>3</sub>M.

**[0083]** Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement -SO<sub>3</sub>M tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphtalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonildiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement -SO<sub>3</sub>M : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique. De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ® par la société Eastman Chemical Products.

**[0084]** Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères celluloseux, et leurs mélanges.

**[0085]** Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère adhérent peut être présent sous la forme de particules solides en dispersion aqueuse dans le milieu aqueux de la composition, connue généralement sous le nom de latex ou

pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

**[0086]** Comme dispersion aqueuse de polymère adhérent filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90®, NEOCRYL A-1070®, NEOCRYL A-1090®, NEOCRYL BT-62®, NEOCRYL A-1079®, NEOCRYL A-523® par la société AVECIA-NEORESINS, DOW LATEX 432® par la société DOW CHEMICAL, DAITOSOL 5000 AD® par la société DAITO KASEY KOGYO; ou ben encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations NEOREZ R-981®, NEOREZ R-974® par la société AVECIA-NEORESINS, les AVALURE UR-405®, AVALURE UR-410®, AVALURE UR-425®, AVALURE UR-450®, SANCURE 875®, SANCURE 861®, SANCURE 878®, SANCURE 2060® par la société GOODRICH, IMPRANIL 85® par la société BAYER, AQUAMERE H-1511® par la société HYDROMER.

**[0087]** Comme dispersion aqueuse de polymère adhérent, on peut également utiliser les dispersions de polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesterers, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés polymères hybrides.

**[0088]** Selon une deuxième variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère adhérent peut être un polymère hydrosoluble et est donc présent dans le milieu aqueux (la phase aqueuse) de la composition sous forme solubilisée. Comme exemples de polymères adhérents, notamment filmogènes, hydrosolubles, on peut citer

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques ;
- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinyle et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement

modifiés, tels que :

- les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
- les alginates et les carraghénanes ;
- les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- la résine shellac, la gomme de sanderaque, les dammars, les élémis, les copals ;
- l'acide désoxyribonucléique ;
- les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique, les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

**[0089]** Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère adhérent, notamment filmogène, peut être présent dans une phase grasse liquide dispersée dans la phase aqueuse (le milieu aqueux) de la composition, la phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment. Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10<sup>5</sup> Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées ci-après.

**[0090]** Selon un troisième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère adhérent, notamment filmogène, peut être présent sous forme de particules, stabilisées en surface, dispersées dans la phase grasse liquide.

**[0091]** La dispersion de particules de polymère stabilisées en surface peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747.

**[0092]** Les particules de polymère sont stabilisées en surface grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange.

**[0093]** Des dispersions de polymère filmogène dans la phase grasse liquide, en présence d'agent stabilisants, sont notamment décrites dans les documents EP-A-749746, EP-A-923928, EP-A-930060 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

**[0094]** La taille des particules de polymères en dispersion soit dans la phase aqueuse, soit dans la phase grasse liquide, peut aller de 5 nm à 600 nm, et de préférence de 20 nm à 300 nm.

**[0095]** Selon un quatrième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère adhérent, notamment filmogène, peut être solubilisé dans la phase grasse liquide, on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble.



A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkyvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

**[0096]** Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui ont pour but qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

**[0097]** Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

**[0098]** Comme polymères liposolubles, on peut également citer les homopolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de l'homopolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

**[0099]** De tels homopolymères liposolubles peuvent être choisis parmi le polystéarate de vinyle, le polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, le poly(méth)acrylate de stéaryle, le polylaurate de vinyle, le poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

**[0100]** Les copolymères et homopolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent

avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

**[0101]** Comme polymères liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en  $C_2$ - $C_{20}$ , comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en  $C_1$  à  $C_8$  comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en  $C_2$  à  $C_{40}$  et mieux en  $C_3$  à  $C_{20}$ . A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinylique, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

**[0102]** La composition selon l'invention peut comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec le polymère adhérent, notamment filmogène. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

**[0103]** Selon un mode de réalisation préféré de la composition selon l'invention, le polymère adhérent peut être un polymère apte à former un dépôt, notamment un film, produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %, de préférence de plus de 1,2 %, et mieux de plus de 1,5 %. Cette rétraction est mesurée à l'aide d'un extensiomètre, selon la méthode décrite ci-après.

**[0104]** La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une cire additionnelle différente de la cire dure décrite précédemment.

**[0105]** Comme cire additionnelle, on peut notamment citer la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, certaines cires microcristallines, les cires de paraffine, certaines ozokérites, certaines cires de polyéthylène, certaines cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch.

**[0106]** On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en  $C_8$ - $C_{32}$ . Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée. On peut encore citer les cires de silicone ou les cires fluorées.

**[0107]** Les cires additionnelles présentes dans la composition peuvent être dispersées sous forme de particules dans le milieu aqueux de la composition. Ces particules peuvent avoir une taille moyenne allant de 50 nm à 50  $\mu$ m, et de préférence de 50 nm à 10  $\mu$ m.

**[0108]** En particulier, les cires additionnelles sont gé-

néralement présentes dans la composition selon l'invention sous forme de particules solides et font donc parties des deuxièmes particules solides définies précédemment.

**[0109]** La cire additionnelle peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids, et mieux de 1 % à 10 % en poids.

**[0110]** La composition selon l'invention comprend un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, formant la phase continue de la composition.

**[0111]** Le milieu aqueux de la composition formant la phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (solvant apte à former avec l'eau un mélange homogène et transparent à l'oeil à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant organique miscible à l'eau), ou milieu aqueux, peut être présente, en une teneur allant de 10 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 20 % à 70 % en poids, et mieux de 30 % à 80 % en poids.

**[0112]** Selon un deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention, la composition peut comprendre au moins une huile ou solvant organique volatile dispersé qui peut notamment former une phase grasse dispersée dans la phase aqueuse.

**[0113]** Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 10<sup>-2</sup> à 300 mm de Hg (1,33 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieure à 0,3 mm de Hg (40 Pa). Par "huile non volatile", on entend une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 10<sup>-2</sup> mm de Hg (1,33 Pa).

**[0114]** Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

**[0115]** On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous

les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

**[0116]** Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes (8 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

**[0117]** L'huile volatile ou le solvant volatile peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 15 % en poids.

**[0118]** La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>; ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les po-

lydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges;

- les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle; et les esters du pentaérythritol;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique;

et leurs mélanges.

**[0119]** Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates;

**[0120]** Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

**[0121]** Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, et de préférence de 0,1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

**[0122]** Avantagusement, lorsque la composition comprend une huile volatile et une huile non volatile, la teneur en huile volatile et en huile volatile dans la composition est inférieure ou égale à 49 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence inférieure à 25 % en poids, et mieux inférieure à 15 % en poids.

**[0123]** La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notam-

ment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

**[0124]** Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéaryliques ou cétylstéaryliques polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particulier les esters gras de  $C_1$ - $C_6$  alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en  $C_{16}$ - $C_{30}$  neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges; le copolymère acide acrylique/itaconate de monostéaryleoxyéthyléné (20 OE) en dispersion aqueuse à 30 % en poids vendu sous la dénomination « STRUCTURE 2001 » par la société National Starch, le copolymère acide acrylique/itaconate de monocétyle éthoxylé (20 OE) en dispersion aqueuse à 30 % vendu sous la dénomination « STRUCTURE 3001 » par la société National Starch.

**[0125]** On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

**[0126]** La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

**[0127]** Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacrés.

**[0128]** Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

**[0129]** Les nacrés peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane

ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

[0130] Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinquoline, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

[0131] La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullents, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0,01 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10% (si présents).

[0132] Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0133] La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

#### **Méthode de mesure de la masse volumique de particules solides :**

[0134] La masse volumique apparente de particules solides est mesurée à l'aide d'un pycnomètre Gay-Lussac.

[0135] On utilise une balance de précision (précision de 1 mg) et les mesures sont effectuées dans une enceinte thermostatée à 25 °C ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ). On utilise également deux liquides de référence ayant une masse volumique Mv qui sont l'eau déminéralisée (MV = 1000 kg/m<sup>3</sup>) et l'heptane (MV = 683.7 kg/m<sup>3</sup>). On effectue la mesure de la masse volumique des particules solides avec chaque liquide de référence.

[0136] On place le pycnomètre et les produits utilisés pour effectuer la mesure à la température de 25°C. Les masses citées ci-après sont exprimées en kilogrammes.

[0137] On mesure la masse M0 du pycnomètre, puis on remplit complètement le pycnomètre du liquide de référence employé, en évitant l'introduction de bulle d'air.

On mesure la masse M1 du pycnomètre rempli.

[0138] Puis on prépare un mélange de masse M2 du matériau dont on veut mesurer sa masse volumique Mv2 avec une masse M3 de liquide de référence. On

agite le mélange puis juste à la fin de l'agitation, on remplit le pycnomètre avec ce mélange et on mesure la masse M4 du pycnomètre rempli. On détermine ainsi la masse M4 - M0 du mélange présent dans le pycnomètre.

Le pycnomètre ayant un volume de remplissage constant, on peut donc établir la relation suivante :  $(M1-M0) / Mv = (M2/Mv2 + M3/Mv) \times (M4-M0) / (M2+M3)$

[0139] Cette relation permet de calculer la valeur de la masse volumique Mv2 des particules solides, exprimée en kg/m<sup>3</sup>. On détermine ainsi pour chacun des liquides de référence une valeur de la masse volumique des particules solides. Selon l'invention, la valeur la plus élevée (parmi la masse volumique mesurée avec l'eau distillée et la masse volumique mesurée avec l'heptane) est retenue comme valeur de la masse volumique pour la détermination de la fraction volumique des particules solides.

#### **Méthode de mesure de rétraction d'un polymère :**

[0140] Le principe consiste à mesurer avant traitement et après traitement la longueur d'une éprouvette de stratum cornéum isolé et de déterminer le pourcentage de rétraction de l'éprouvette.

[0141] On utilise des éprouvettes de 1 cm X 0,4 cm de stratum cornéum d'épaisseur allant de 10 à 20  $\mu\text{m}$  disposées sur l'extensiomètre MTT 610 commercialisé par la société DIASTRON.

[0142] L'éprouvette est placée entre 2 mâchoires puis laissée pendant 12 heures dans une atmosphère à 30 °C et 40 % d'humidité relative.

[0143] On tracte à la vitesse de 2 mm/minute l'éprouvette d'une longueur comprise entre 5 et 10 % de la longueur initiale pour déterminer la longueur  $l_1$  à partir de laquelle l'éprouvette commence à exercer une force sur les mâchoires et détectée par l'appareil.

[0144] On détend ensuite l'éprouvette puis on applique sur le stratum cornéum 2 mg d'une composition aqueuse à 7 % en poids de polymère. Après évaporation totale de la composition, on tracte l'éprouvette dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment pour déterminer également la longueur  $l_2$  pour l'éprouvette traitée.

[0145] Le pourcentage de rétraction est déterminé par le rapport :  $100 \times (l_2 - l_1) / l_1$ .

[0146] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

#### **Exemples 1 et 2 comparatifs :**

##### **[0147]**

a) On a préparé 2 dispersions aqueuses de cire, l'une (dispersion 1) avec la cire vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » par la société SOPHIM (cire de dureté égale à 10,05 Mpa), l'autre (dispersion 2) avec la cire d'abeille (cire de

dureté égale à 3,68 MPa)

Chaque dispersion de cire est préparée en mélangeant à 95 °C, 40 g de cire, 4 g de tensioactif alcool laurylique polyoxyéthyléné à 23 motifs d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination « BRIJ 35 » par la société UNICHEMA et 56 g d'eau chauffée à 95 °C, sous agitation à l'aide d'un agitateur Ultraturrax, jusqu'à obtenir une dispersion aqueuse de cire ayant une taille moyenne de particules d'environ 300 nm.

b) On a préparé 2 mascaras ayant la composition suivante :

- Cire 30 g
- Oxyde de fer noir (Sicovit noir 85E172 de BASF) 5 g
- Hydroxyéthylcellulose (Cellosize QP4400M d'Amerchol) 1 g
- Propylène glycol 5 g
- Tensioactif (Brij 35) 7,5 g
- Eau qsp 100 g

**[0148]** Le mascara selon l'invention (exemple 1) contient la cire vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » par la société SOPHIM de la dispersion 1.

**[0149]** Le mascara ne faisant pas partie de l'invention (exemple 2) contient la cire d'abeille de la dispersion 2.

**[0150]** Chaque mascara est préparé en mélangeant 75 g de la dispersion de cire correspondante décrite au point a) précédent avec la fraction aqueuse complémentaire comprenant les autres ingrédients.

**[0151]** La fraction non volatile de ces 2 mascaras contient une fraction volumique de particules solides (cire, diamant, oxyde de fer noir) de 84 % (par rapport au volume total de la fraction non volatile).

Dans le mascara de l'exemple 1, la fraction volumique de la cire dure représente 96,8 % du volume total des particules solides. Le mascara de l'exemple 2 ne contient pas de cire dure.

**[0152]** On a mesuré les propriétés recourbantes de ces 2 mascaras selon le protocole suivant :

**[0153]** On a utilisé des éprouvettes de cheveux caucasiens comprenant 15 cheveux d'une longueur de 15 mm présentant un arc de courbure ayant un rayon de courbure compris entre environ 6 et 7 mm. Ces éprouvettes sont fixées sur un support de telle façon que le dessus de l'éprouvette correspond au côté interne de l'arc formé par l'éprouvette, le dessous de l'éprouvette correspondant au côté externe de l'arc formé par l'éprouvette..

**[0154]** Avant l'application du mascara, la courbure de l'éprouvette de cheveux a été mesurée en prenant une photo numérique de profil à l'aide du Macrozoom Navitar.

**[0155]** Puis on appliqué le mascara sur chaque éprouvette à l'aide d'une brosse sur le dessous de

l'éprouvette. On a effectué 3 séries de 10 passages de la brosse avec une attente de 2 minutes entre chaque série de 10 passages.

20 minutes après le dernier passage de la brosse sur l'éprouvette, on a photographié l'éprouvette de cheveux maquillés.

**[0156]** Les images sont traitées avec le système d'analyse d'image Microvision et on détermine le rayon de courbure moyens des cheveux avant maquillage (Rci) et le rayon de courbure moyen des cheveux après maquillage (Rcf), le rayon de courbure étant mesuré en millimètre.

**[0157]** Le recourbement R est calculé selon la formule :

$$R = 1/R_{ci} - 1/R_{cf}$$

Plus la valeur de R est grande, plus le recourbement des cils mesuré est important.

**[0158]** On a obtenu les résultats suivants :

Exemple 1 (invention) :  $R = 0,018 \text{ mm}^{-1}$

Exemple 2 (hors invention) :  $R = 0,012 \text{ mm}^{-1}$

**[0159]** On a ainsi constaté que les propriétés recourbantes du mascara de l'exemple 1 selon l'invention sont supérieures à celles du mascara de l'exemple 2. L'utilisation d'une cire plus dure présente dans le mascara de l'exemple 1 permet d'augmenter le recourbement des cils.

## 35 Revendications

1. Composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils, sous forme de dispersion cire-dans-eau comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, une fraction non volatile comprenant :

- un polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques,
- des premières particules solides à 25 °C comprenant un premier matériau comprenant une cire ayant un point de fusion inférieur à 77 °C et une dureté supérieure ou égale à 6,5 MPa,
- et éventuellement des deuxièmes particules solides comprenant un deuxième matériau différent du premier matériau, les deuxièmes particules solides n'étant pas aptes à coalescer à une température inférieure ou égale à 40 °C,

les premières et, le cas échéant, les deuxièmes particules solides étant présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des

- deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, et, le cas échéant, la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 25 % du volume total des premières particules solides et des deuxièmes particules solides.
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée par le fait que** la cire a un point de fusion inférieur à 60 °C.
  3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée par le fait que** la cire a un point de fusion allant de 30 °C à 59 °C.
  4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la cire a un point de fusion allant de 35 °C à 59 °C.
  5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la cire a un point de fusion allant de 40 °C à 50 °C.
  6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la cire a une dureté allant de 6,5 MPa à 20 MPa, notamment allant de 6,5 MPa à 15 MPa, de préférence allant de 6,5 à 12 MPa.
  7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la cire a une dureté allant de 9,7 à 20 MPa, de préférence allant de 9,7 à 15 MPa, et mieux allant de 9,7 à 12 à MPa.
  8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée par le fait que** la cire est choisie parmi la cire de Candellila, la cire de jojoba hydrogénée, la cire de sumac, la cérésine, le stéarate d'octacosanyle, le stéarate de tétracontanyle, la cire de Shellac, le fumarate de béhényle, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), les ozokerites, la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique, les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique.
  9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la cire est choisie parmi le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) et la cire d'olive obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique.
  10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les premières particules solides ont une taille moyenne allant 50 nm à 50 µm, et de préférence de 100 nm à 10 µm.
  11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les premières particules de cire sont présentes dans la composition en une teneur allant de 1,25 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, avantageusement allant de 5 % à 40 % en poids, et de préférence allant de 10 % à 25 % en poids.
  12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la composition comprend les premières et les deuxièmes particules solides.
  13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale 60 % du volume total de la fraction non volatile de la composition.
  14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** ladite fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale 70 % du volume total de la fraction non volatile de la composition.
  15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les deuxièmes particules solides sont choisies parmi :
    - des deuxièmes particules solides primaires comprenant un matériau cristallin ou semi-cristallin solide à 25 °C présentant une transition de phase de premier ordre, de fusion ou de combustion, supérieure à 100 °C ;
    - et/ou des deuxièmes particules solides secondaires, comprenant un matériau amorphe ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 60 °C,
    - et/ou d'autres particules solides à 25 °C, appelées deuxièmes particules solides tertiaires, différentes desdites deuxièmes particules primaires et secondaires
    - et leurs mélanges.
  16. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que le fait que** le matériau cristallin ou semi-cristallin présente une transition de phase de premier ordre supérieure à 120 °C.
  17. Composition selon la revendication 15 ou 16, **ca-**

**caractérisée par le fait que** le matériau cristallin ou semi-cristallin présente une transition de phase de premier ordre supérieure à 150 °C.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, **caractérisée par le fait que** le premier matériau a une dureté Vicker supérieure ou égale à 10, de préférence allant de 10 à 7500. 5
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, **caractérisée par le fait que** le premier matériau a une dureté Vicker supérieure ou égale à 200, de préférence allant de 200 à 7500. 10
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, **caractérisée par le fait que** le premier matériau a une dureté Vicker supérieure ou égale à 400, de préférence allant de 400 à 7500. 15
21. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, **caractérisée par le fait que** ledit matériau est choisi dans le groupe formé par la silice, le verre, le diamant, le cuivre, le nitrure de bore, les céramiques, les micas, les oxydes métalliques, les polyamides, et leurs mélanges. 20
22. Composition selon la revendication 21, **caractérisée par le fait que** les oxydes métalliques sont choisis parmi les oxydes de fer. 25
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 22, **caractérisée par le fait que** les deuxièmes particules primaires ont une taille moyenne allant de 50 nm à 50 µm, de préférence allant de 20 nm à 50 µm. 30
24. Composition selon la revendication 15, **caractérisée par le fait que** le matériau amorphe des deuxièmes particules solides secondaires a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 80 °C 40
25. Composition selon l'une des revendications 15 ou 24, **caractérisée par le fait que** le deuxième matériau amorphe des deuxièmes particules solides secondaires a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 100 °C. 45
26. Composition selon l'une des revendications 15, 24 ou 25, **caractérisée par le fait que** le matériau amorphe est un polymère. 50
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 15, 24 à 26, **caractérisée par le fait que** le matériau amorphe est un polymère choisi parmi les polymères radicalaires et les polycondensats. 55
28. Composition selon l'une quelconque des revendi-

cations 15, 24 à 27, **caractérisée par le fait que** le matériau amorphe est un polymère choisi parmi les polymères d'éthylène, les polymères de propylène, les polymères acryliques, les polymères d'acrylamide, les polymères de (méth)acrylonitrile, les polycarbonates, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polysulfones, les polysulfonamides, les carbohydrates.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 et 24 à 28, **caractérisée par le fait que** les deuxièmes particules solides secondaires ont une taille moyenne allant de 10 nm à 50 µm, et de préférence allant de 20 nm à 1 µm.
30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la fraction volumique des premières particules solides, et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides va de 50 % à 99 % du volume total de la fraction non volatile de la composition.
31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la fraction volumique des premières particules solides, et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 60 %, notamment va de 60 % à 99 %, du volume total de la fraction non volatile de la composition.
32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** la fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 70 %, notamment va de 70 % à 95 %, du volume total de la fraction non volatile de la composition.
33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les premières particules sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 30 %, de préférence allant de 30 % à 100 %, de la fraction volumique totale des premières et deuxièmes particules solides.
34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les premières particules sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 40 %, de préférence allant de 40 % à 100 %, de la fraction volumique totale des premières et deuxièmes particules solides.
35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que**

- les premières particules sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 50 % de la fraction volumique totale des premières et deuxième particules solides, notamment allant de 50 % à 100 %.
36. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les deuxième particules solides primaires et/ou secondaires sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique desdites premières particules solides et desdites deuxième particules solides primaires et/ou secondaires, est supérieure ou égale à 25,05 %, de préférence allant de 25,05 % à 100 %, du volume total des premières et deuxième particules solides.
37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** les deuxième particules solides primaires et/ou secondaires sont présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique desdites premières particules solides et desdites deuxième particules solides primaires et/ou secondaires, est supérieure ou égale à 30,05 %, notamment allant de 30,05 % à 100 %, du volume total des premières et deuxième particules solides, et de préférence supérieure ou égale à 40,05 %, notamment allant de 40,05 % à 100 %, et mieux supérieure ou égale à 50,05 %, notamment allant de 50,05 % à 100 %.
38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est choisi dans le groupe formé par les polymères vinyliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulotiques.
39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est un polymère filmogène à une température inférieure ou égale à 40 °C.
40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est un polymère apte à former un dépôt produisant à une concentration de 7 % dans l'eau, une rétraction du stratum corneum isolé de plus de 1 % à 30°C sous une humidité relative de 40 %.
41. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** la rétraction du stratum cornéum est de plus de 1,2 %, et mieux de plus de 1,5 %.
42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est solubilisé dans le milieu aqueux.
43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, **caractérisée par le fait que** le polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est sous forme de particules solides en dispersion aqueuse.
44. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, **caractérisée par le fait que** le polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est solubilisé ou dispersé sous forme de particules stabilisées en surface dans une phase grasse liquide dispersée dans le milieu aqueux.
45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques est présent en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.
46. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** elle comprend une cire additionnelle différente de la cire des premières particules solides.
47. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** la cire additionnelle est présente dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids, et mieux de 1 % à 10 % en poids.
48. Composition selon l'une la revendication 46 ou 47, **caractérisée par le fait que** la cire additionnelle est sous forme de particules ayant une taille moyenne allant de 50 nm à 50 µm, et de préférence de 50 nm à 10 µm.
49. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que** le milieu aqueux est formé d'eau ou d'un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
50. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** le solvant organique miscible à l'eau est choisi parmi les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.
51. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait que**



- le milieu aqueux est présent en une teneur allant de 10 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 20 % à 70 % en poids, et mieux de 30 % à 80 % en poids.
52. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'**elle comprend une huile volatile ou un solvant organique volatile
53. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** l'huile volatile est choisies parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées, les huiles fluorées, ou leurs mélanges.
54. Composition selon l'une revendications 52 ou 53, **caractérisée par le fait que** l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 15 % en poids.
55. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'**elle comprend une huile non volatile.
56. Composition selon la revendication précédente, **caractérisée par le fait que** l'huile non volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, de préférence de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
57. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'**elle comprend un tensioactif.
58. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'**elle comprend un additif choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les charges, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les actifs cosmétiques, les filtres solaires, les agents de coalescence, les plastifiants.
59. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée par le fait qu'**elle est un mascara.
60. Procédé de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques, notamment des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 59.
61. Utilisation d'une composition de revêtement des fibres kératiniques selon l'une quelconque des revendications 1 à 59, pour recourber les fibres kératiniques, notamment les cils.
62. Utilisation de premières particules solides à 25 °C comprenant un premier matériau comprenant une cire ayant un point de fusion inférieur à 77 °C et une dureté supérieure ou égale à 6,5 MPa, et éventuellement des deuxièmes particules solides comprenant un deuxième matériau différent du premier matériau, les deuxièmes particules solides n'étant pas aptes à coalescer à une température inférieure ou égale à 40 °C, dans une composition de revêtement des fibres kératiniques, notamment un mascara, sous forme de dispersion cire-dans-eau comprenant, dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable, une fraction non volatile comprenant un polymère apte à adhérer sur les matières kératiniques et lesdites premières particules solides et, le cas échéant, lesdites deuxièmes particules solides, les premières particules solides et, le cas échéant, les deuxièmes particules solides étant présentes dans la composition en une teneur telle que la fraction volumique des premières particules solides et, le cas échéant, des deuxièmes particules solides est supérieure ou égale à 50 % du volume total de la fraction non volatile de la composition, et, le cas échéant, la fraction volumique des premières particules solides est supérieure ou égale à 25 % du volume total des premières particules solides et des deuxièmes particules solides, pour recourber les matières kératiniques, notamment les cils.



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 29 1690

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.7)
A	EP 1 108 415 A (L'ORÉAL) 20 juin 2001 (2001-06-20) * page 7, ligne 5 - ligne 20; revendications 1-47; exemples 1-4 *	1-62	A61K7/032
A	EP 1 064 920 A (L'ORÉAL) 3 janvier 2001 (2001-01-03) * page 14, ligne 14 - ligne 52; revendications 1-36; exemples 1,2 *	1-62	
A	FR 2 794 970 A (L'ORÉAL) 22 décembre 2000 (2000-12-22) * page 14, ligne 32 - page 15, ligne 30; revendications 1-18; exemples 3-5 *	1-62	
A	EP 1 082 953 A (L'ORÉAL) 14 mars 2001 (2001-03-14) * revendications 1-25; exemples 1-22 *	1-62	
A	EP 0 557 196 A (L'ORÉAL) 25 août 1993 (1993-08-25) * revendications 1-19; exemples 15-20 *	1-62	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.7)
A	EP 1 048 282 A (L'ORÉAL) 2 novembre 2000 (2000-11-02) * revendications 1-21; exemple 1 *	1-62	A61K
P,X	EP 1 201 222 A (L'ORÉAL) 2 mai 2002 (2002-05-02) * colonne 12, ligne 53 - colonne 13, ligne 13; revendications 1-39; exemples 1,2 *	1-62	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>10 décembre 2002</b>	Examinateur <b>Willekens, G</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 1690

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-12-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1108415 A	20-06-2001	FR 2801501 A1	01-06-2001
		CN 1306812 A	08-08-2001
		EP 1108415 A2	20-06-2001
		JP 2001192559 A	17-07-2001
		US 2001006665 A1	05-07-2001
EP 1064920 A	03-01-2001	FR 2795634 A1	05-01-2001
		BR 0006944 A	31-07-2001
		CA 2341591 A1	11-01-2001
		CN 1321079 T	07-11-2001
		EP 1064920 A1	03-01-2001
		WO 0101936 A1	11-01-2001
		JP 2001031539 A	06-02-2001
		US 6482400 B1	19-11-2002
FR 2794970 A	22-12-2000	FR 2794970 A1	22-12-2000
		EP 1066819 A1	10-01-2001
		JP 2001039830 A	13-02-2001
EP 1082953 A	14-03-2001	FR 2798061 A1	09-03-2001
		EP 1082953 A1	14-03-2001
		JP 2001089325 A	03-04-2001
EP 557196 A	25-08-1993	FR 2687569 A1	27-08-1993
		AT 132360 T	15-01-1996
		CA 2089984 A1	22-08-1993
		DE 69301166 D1	15-02-1996
		DE 69301166 T2	29-08-1996
		EP 0557196 A1	25-08-1993
		ES 2082598 T3	16-03-1996
		JP 6009341 A	18-01-1994
		US 5849278 A	15-12-1998
		US 5858338 A	12-01-1999
EP 1048282 A	02-11-2000	FR 2792829 A1	03-11-2000
		BR 0001231 A	02-05-2001
		CA 2307085 A1	28-10-2000
		CN 1273083 A	15-11-2000
		EP 1048282 A1	02-11-2000
		JP 2000319127 A	21-11-2000
EP 1201222 A	02-05-2002	FR 2815850 A1	03-05-2002
		BR 0105675 A	25-06-2002
		CN 1350835 A	29-05-2002
		EP 1201222 A1	02-05-2002
		JP 2002179532 A	26-06-2002

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 1690

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-12-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1201222      A	US	2002085986 A1	04-07-2002

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82